

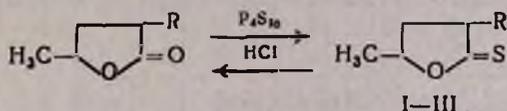
СИНТЕЗ НОВЫХ ТИОЛАКТОНОВ И ТИОЛАКТАМОВ

А. А. АВETИСЯН, Т. В. АВETИСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 III 1982

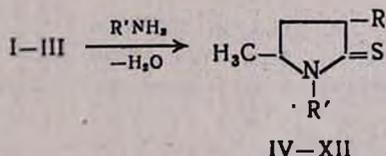
В литературе имеются сообщения [1, 2] по синтезу тиолактонов из соответствующих лактонов. С целью синтеза новых замещенных тиолактонов нами изучено взаимодействие α -алкил- γ -метилбутанолидов с пентасернистым фосфором в среде ксилола и пиридина. Установлено, что нагревание указанных компонентов при соотношении 1:2 при 90—100° в течение 8—9 ч приводит к I—III с выходом 65—75, 5%.



R = C₂H₅ (I); *изо*-C₄H₉ (II); C₆H₁₃ (III)

ИК спектры I—III, ν , см⁻¹: 1160 и 1460; отсутствует полоса поглощения 1760 (C=O) 5-членного лактонного кольца.

При кипячении I—III с 10% соляной кислотой в течение 1 ч выделяются исходные лактоны. α -Алкил- γ -метилтиолактоны I—III легче исходных бутанолидов взаимодействуют с аминами с образованием циклических тионамидов, представляющих большой интерес как потенциально биологически активные вещества. Нагреванием I—III с различными первичными аминами в среде толуола синтезированы α -алкил- γ -метил-N-замещенные тиопирролидоны (IV—XII) с выходом 60—78%.



В ИК спектре найдены характерные для NC=S группы частоты поглощения в области 1160, 1460 см⁻¹ и отсутствует полоса поглощения при 1250 см⁻¹, характерная для СОС связи исходного лактона.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в виде жидкой пленки или в вазелиновом масле. ГЖХ анализы выполнены на приборе ЛХМ-72, детектор по теплопроводности. Колонки 2000×4 мм (сталь), термостатирование при 150—190°. Наполнитель хроматон N-AW, пропитанный си-

ликоновым Е-301 5%. Скорость газа-носителя (He) 70 мл/мин. α -Алкил- γ -метилбутанолиды получены по [3].

α -Алкил- γ -метилтибутиролактоны (I—III). К раствору 0,1 моля α -алкил- γ -метилтибутиролактона в растворе ксилола и пиридина (1 : 1) прибавляли 31,6 г (0,2 моля) пятисернистого фосфора и перемешивали при кипячении в течение 8—9 ч. После удаления растворителя фракционированием выделили I—III, физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Тибутиролактоны (I—III)

Соединение	R	Т. кип., °C; мм	n_D^{20}	Выход, %	R_f (рексан+эфир, 1,8:1)	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	S	C	H	S
I	C ₂ H ₅	88,5/1	1,5175	65	0,68	58,80	8,69	21,87	58,33	8,33	22,22
II	изо-C ₄ H ₉	116—118/1,5	1,5010	75	0,78	62,92	9,50	18,37	62,79	9,30	18,60
III	C ₆ H ₁₃	142—144/2	1,4862	75	0,66	56,37	10,40	16,46	60,00	10,00	16,00

Взаимодействие II с соляной кислотой. Смесь 2 г (0,013 моля) α -этил- γ -метилтибутиролактона в 6 мл 10% соляной кислоты кипятили 1 ч. Затем реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфирные экстракты промыли содой, высушили и фракционированием выделили 0,95 г (53,7%) α -этил- γ -метилтибутиролактона, т. кип. 84—85°/1 мм, n_D^{20} 1,4435 [3].

α -Алкил- γ -метил-N-замещенные тиопирролидоны IV—XII. Смесь 0,05 моля I—III, 0,065 моля амина кипятили в 50 мл абс. толуола 9—10 ч с водоотделением. Затем удалили растворитель и остаток перекристаллизовали. Физико-химические константы синтезированных тиопирролидонов IV—XII приведены в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Hörnfeldt, Acta chem. scand., 21, 1952 (1967).
2. P. Rioult, J. Viatte, Bull. soc. chim. France, 1968, 4477.
3. С. В. Аракелян, С. М. Акопян, С. Г. Титанян, М. Т. Дангян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 122 (1972).

Таблица 2

Тиопирролидоны (IV—XII)

Соединение	R	R'	Растворитель для перекристаллизации	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	N	S	C	H	N	S
IV	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	ацетон	320—321	62	61,10	10,20	7,32	16,22	66,33	10,55	7,03	16,08
V	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	.	310—311	69	68,20	11,00	5,75	13,80	68,72	11,01	6,16	14,09
VI	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	.	300—301	78	70,30	11,12	5,22	12,10	70,58	11,37	5,49	12,54
VII	C ₂ H ₅	C ₇ H ₇	этиловый спирт	232—233	71	71,9	8,00	6,52	13,50	72,1	8,15	6,00	13,73
VIII	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₇ H ₇	.	244—245	73	73,10	8,50	5,10	12,00	73,56	8,81	5,36	12,26
IX	C ₆ H ₁₃	C ₇ H ₇	.	239—240	60	74,50	8,93	4,40	11,00	74,74	9,32	4,80	11,07
X	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₅	.	320—321	72	73,09	12,05	4,00	9,70	73,31	11,89	4,50	10,28
XI	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	C ₁₃ H ₂₅	эфир	249—250	60	76,10	9,20	3,70	9,50	76,59	9,42	4,25	9,72
XII	C ₆ H ₁₃	C ₁₃ H ₂₅	этиловый спирт	247—249	71	74,80	12,00	3,30	8,30	75,20	12,26	3,81	8,71